

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10106606 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 04 . 98**

(51) Int. Cl. **H01M 8/06**

(21) Application number: **08259775**

(22) Date of filing: **30 . 09 . 96**

(71) Applicant **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:
HATAYAMA RYUJI
ODA KATSUYA
MIYAKE YASUO

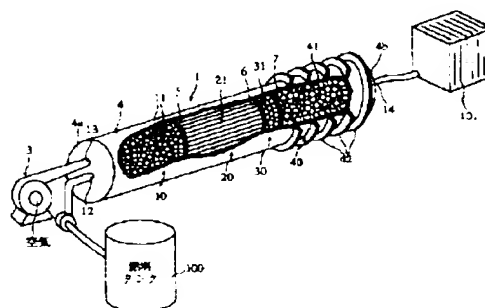
**(54) HYDROGEN MANUFACTURING DEVICE, AND
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen manufacturing device and a method thereof capable of compact device designing and capable of being operated without supplying steam.

SOLUTION: Fuel from a fuel pump and air from an air blast machine 3 are fed to a device main body 1 each at a specified flow rate. The fed fuel and air are mixed in an inlet mixing layer 10, partial oxidization reaction and complete combustion reaction are achieved in an oxidization layer 20, and a high-temperature gas including carbon monoxide, carbon dioxide, and steam is obtained. This gas is mixed while passing through an intermediate mixing layer 30, and the temperature is lowered. In a conversion reaction layer 40, while the gas temperature is gradually lowered, carbon monoxide and steam in the gas conversely react with each other, and carbon dioxide and hydrogen are generated. Then, hydrogen-rich gas is generated and fed to a fuel cell 101.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-106606

(43)公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/06

識別記号

F I

H 0 1 M 8/06

R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-259775

(22)出願日 平成 8 年(1996) 9 月30日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72)発明者 畑山 龍次

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 小田 勝也

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

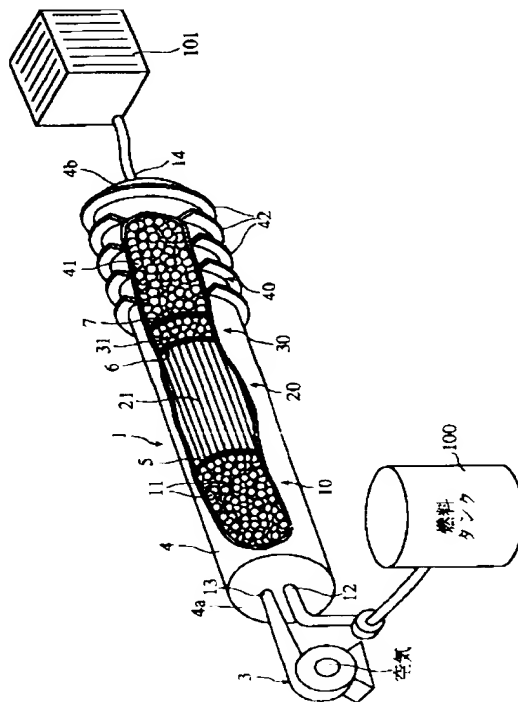
(74)代理人 弁理士 中島 司朗

(54)【発明の名称】 水素製造装置及び水素製造方法

(57)【要約】

【課題】 コンパクトな装置設計が可能で、水蒸気の供給を受けなくても運転することのできる水素製造装置及び水素製造方法を提供することを提供することを目的とする。

【解決手段】 燃料ポンプ 2 から燃料を、送風機 3 から空気を、各々所定の流量で装置本体 1 に送り込む。送り込まれた燃料及び空気は、入口混合層 10 で混合されて、酸化層 20 で部分酸化反応と完全燃焼反応とがなされ、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気を含む高温のガスとなる。このガスは、中間混合層 30 を通過しながら混合され温度も低下する。転化反応層 40 においては、ガスの温度が徐々に低下しながら、ガス中の一酸化炭素と水蒸気とが転化反応して二酸化炭素と水素が生じる。そして、水素リッチなガスとなって燃料電池 101 に送られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料及び空気を混合し混合ガスを生成する混合部と

前記混合部で生成された混合ガスを、当該混合ガス中に含まれる燃料の一部が部分酸化されると共に別の一部が完全燃焼されるよう酸化する酸化部と、

混合ガス中に含まれる部分酸化によって生成した一酸化炭素を、混合ガス中に含まれる完全燃焼によって生成した水によって二酸化炭素と水素に転化させる転化反応部とからなることを特徴とする水素製造装置

【請求項2】 前記酸化部は、

前記混合部からの混合ガスを所定の比率で二分するガス分割手段と、

前記ガス分割手段で分割された一方の混合ガス中の燃料に対して、部分酸化反応を主とした酸化を行う部分酸化反応層と、

前記ガス分割手段で分割された他方の混合ガス中の燃料に対して、完全燃焼を主とした酸化を行う燃焼反応層とからなることを特徴とする請求項1記載の水素製造装置

【請求項3】 前記混合部は、

燃料と空気を第1の比率で混合する第1の混合手段及び第2の比率で混合する第2の混合手段を備え、

前記酸化部は、

第1の混合手段で混合された混合ガスに対して部分酸化反応を主とした酸化を行う部分酸化反応層と、

第2の混合手段で混合された混合ガスに対して完全燃焼を主とした酸化を行う燃焼反応層とを備えることを特徴とする請求項1記載の水素製造装置

【請求項4】 前記転化反応部は、

転化反応用の触媒層を備え、

当該触媒層の入口から出口にかけて、放熱量を調整する放熱量調整手段が設けられていることを特徴とする請求項1～3記載の水素製造装置

【請求項5】 燃料と空気を混合し混合ガスを生成する混合ステップと、

前記混合ステップで生成された混合ガスを、当該混合ガス中に含まれる燃料の一部が部分酸化されると共に別の一部が完全燃焼されるよう酸化する酸化ステップと、

混合ガス中に含まれる部分酸化によって生成した一酸化炭素を、混合ガス中に含まれる完全燃焼によって生成した水によって二酸化炭素と水素に転化させる転化反応ステップとからなることを特徴とする水素製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

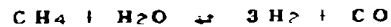
【発明が属する技術分野】本発明は、天然ガス、メタノール、ナフサ等の炭化水素系の燃料を改質して水素リッチなガスを製造する水素製造装置及び水素製造方法に関する

【0002】

【従来の技術】燃料電池等に水素を供給するための水素製造装置としては、天然ガス、メタノール、ナフサ、メタン等の燃料を水蒸気と混合して改質用触媒で水素リッチなガスに改質するいわゆる水蒸気改質方式のものが広く用いられている。この水蒸気改質の反応は、触媒を備えた改質器中において、通常750～800℃程度の高温度でなされ、メタンの場合を例にとると下記化1の反応式で示される

【0003】

【化1】



このような水蒸気改質反応で生成される改質ガスには一酸化炭素がある程度含まれているが、一酸化炭素は燃料電池の電極触媒を劣化させる原因となるので、更に転化反応用触媒層を有するCO変成器を通して、改質ガス中の一酸化炭素を下記化2の反応で二酸化炭素に転化してから燃料電池に供給するようにしているものが多い。通常、CO変成器は、転化反応用触媒層を200～300℃程度に保ちながら運転する。

【0004】

【化2】



ところで、このような水素製造装置に対しては、家庭で使用したり戸外に携帯して使用するのに便利ように、装置のコンパクトさが求められることが多い。従来の比較的コンパクトな水素製造装置としては、例えば、特開平2-264903号公報や特開平5-185201号公報に開示されているように、二重円筒管の中に改質用触媒が充填された反応層をバーナで加熱しながら、該反応層に燃料と水蒸気を送り込んで改質するものが知られている

【0005】また、特開平7-335238号公報に開示されているもののように、まず原料を空気と混合して部分酸化用触媒を用いて部分的に酸化し、高温になった燃料ガスを外部から供給する水蒸気と混合して改質触媒で水蒸気改質する装置も開発されている。この装置では、部分酸化反応によって発生する熱が改質触媒に伝熱されて改質反応に利用されるようになっていたため、別途に加熱器等を設ける必要がなくコンパクトな設計となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような水蒸気改質方式の水素製造装置では、水蒸気改質反応の速度が遅いため水蒸気改質用の触媒が多量に必要であり、この点が、装置のコンパクト化に対する妨げになっているという問題がある。また、上記の水蒸気改質方式の水素製造装置は、外部から水蒸気の供給を受けながら運転するようになっていたため、ボイラー等の水蒸気供給源がないところでは運転することができないという

問題もある

【0007】このような問題に対して、水素製造装置に小型のボイラーを付設しておくことも考えられるが、装置のコンパクト化にとっては妨げとなる。本発明は、このような課題に鑑み、コンパクトな装置設計が可能で、水素気の供給を受けなくても運転することのできる水素製造装置及び水素製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の水素製造装置は、燃料及び空気を混合し混合ガスを生成する混合部と、混合部で生成された混合ガスを、混合ガス中に含まれる燃料の一部が部分酸化されると共に別の一部が完全燃焼されるよう酸化する酸化部と、混合ガス中に含まれる部分酸化によって生成した一酸化炭素を、混合ガス中に含まれる完全燃焼によって生成した水によって二酸化炭素と水素に転化させる転化反応部とからなる構成とした。

【0009】この水素製造装置において、混合部で燃料及び空気が混合されて混合ガスが生成され、酸化部では、この混合ガス中に含まれる燃料の一部が部分酸化されると共に別の一部が完全燃焼されるよう酸化される。そして、燃料が部分酸化されることによって、一酸化炭素と水素が生成し、完全燃焼されることによって、二酸化炭素と水が生成される。

【0010】燃料がメタンの場合を例にとると、部分酸化は主として下記化3の反応式で示される反応であって、完全燃焼は下記化4の反応式で示される反応である。

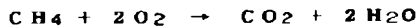
【0011】

【化3】



【0012】

【化4】



なお、部分酸化においては、上記化3の反応式の他に、下記化5の反応式で示される反応もある程度起こる。

【0013】

【化5】



このように酸化部で酸化された混合ガスには、一酸化炭素、水、水素、二酸化炭素が含まれている。次に、転化反応部では、酸化部からの混合ガス中に含まれている一酸化炭素及び水が、上記化2の反応式に示すような転化反応をすることによって、一酸化炭素及び水素が生成される。

【0014】このようにして、本水素製造装置においては、外部から水蒸気や水の供給を受けなくても、燃料と空気だけを供給することによって、一酸化炭素含有量の少ない水素リッチなガスが生成される。また、酸化部において発生する熱で転化反応部を加熱することができるので、ヒータ等の別途の加熱手段を設ける必要もない。

【0015】また、このような酸化部は、部分酸化用の触媒を用いることによって実現できるが、水素気改質用の触媒を用いる場合と比べて、触媒量がかなり少量で済むので、それだけ装置を小型化することができる。ここで、酸化部を、混合部からの混合ガスを所定比率で二分するガス分割手段と、ガス分割手段で分割された一方の混合ガス中の燃料に対して、部分酸化反応を主とした酸化を行う部分酸化反応層と、ガス分割手段で分割された他方の混合ガス中の燃料に対して、完全燃焼を主とした酸化を行う燃焼反応層とから構成することもできる。

【0016】この場合、ガス分割手段で混合ガスを二分する比率を調整することにより、部分酸化反応層で行われる部分酸化と燃焼反応層で行われる完全燃焼との割合を調整することができる。従って、この調整によって、転化反応部に導入されるガス中の一酸化炭素と水の比率を、転化反応に適した比率（一酸化炭素濃度を低下させるのに適した比率）となるようにすることができる。

【0017】また、混合部は、燃料と空気を第1の比率で混合する第1の混合手段及び第2の比率で混合する第2の混合手段を設け、酸化部は、第1の混合手段で混合された混合ガスに対して部分酸化反応を主とした酸化を行う部分酸化反応層と、第2の混合手段で混合された混合ガスに対して完全燃焼を主とした酸化を行う燃焼反応層とを設けることもできる。

【0018】この場合、第1の混合手段において第1の比率で混合された燃料と空気が、部分酸化反応層に送られ、第2の混合手段において第2の比率で混合された燃料と空気が、燃焼反応層に送られる。従って、部分酸化反応層に対しては、燃料と空気を、部分酸化反応に適した比率で供給し、燃焼反応層に対しては、燃料と空気を、反応に適した比率で供給することができると共に、部分酸化反応層で行われる部分酸化と燃焼反応層で行われる完全燃焼との割合を調整することもできる。

【0019】更に、転化反応部は、転化反応用の触媒層を備え、この触媒層の入口から出口にかけて、放熱量を調整する放熱量調整手段が設けられている構成とすれば、この転化反応用の触媒層の入口から出口にかけての温度分布を、転化反応に適した状態に調整することができる。また、上記目的を達成するため、本発明の水素製造方法は、燃料と空気を混合し混合ガスを生成する混合ステップと、混合ステップで生成された混合ガスを、当該混合ガス中に含まれる燃料の一部が部分酸化されると共に別の一部が完全燃焼されるよう酸化する酸化ステップと、混合ガス中に含まれる部分酸化によって生成した一酸化炭素を、混合ガス中に含まれる完全燃焼によって生成した水によって一酸化炭素と水素に転化させる転化反応ステップとからなる構成とした。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明を行う。

(実施の形態1)

〔水素製造装置の全体構成の説明〕図1は、本発明の一実施形態にかかる水素製造装置の斜視図である。また、図2は、この水素製造装置の装置本体の概略断面図であって図中にガスの流れが矢印で示されている。

【0021】この水素製造装置は、燃料タンク100から供給される燃料を水素リッチなガスに変換して燃料電池101に供給するものであって、ガスを混合して触媒反応を行う装置本体1は、燃料タンク100からの燃料を装置本体1に送り込む燃料ポンプ2と、空気を装置本体1に送り込む送風機3とからなる。ここでは、燃料タンク100から、メタンを主成分とする都市ガスを供給する場合について説明するが、同様にして、天然ガス、ナフサ等の炭化水素系の燃料を供給して運転することもできるし、メタノール等を液体燃料を気化させて供給して運転することもできる。

【0022】装置本体1は、燃料と空気を混合する入口混合層10と、部分酸化と完全燃焼とがなされるように混合ガスを酸化する酸化層20と、酸化層20からのガスを混合する中間混合層30と、部分酸化によって生成した一酸化炭素を完全燃焼によって生成した水で転化反応させる転化反応層40とから構成されている。入口混合層10、酸化層20、中間混合層30、転化反応層40は、円筒容器4の中にこの順に設けられており、隣合う層と層の間は、ガスが流通できる網状の仕切板5、6、7で仕切られている。

【0023】入口混合層10は、円筒容器4の入口側の端面4aと仕切板5とに挟まれた円柱状空間の中に充填材11が充填されてなり、端面4aの中央部に燃料ポンプ2からの燃料の入口である燃料口12と送風機3からの空気の入口である空気口13とが取り付けられている。充填材11は、ガスを均一的に混合するためのものであって、その具体例としては、図1に示されているような金属或はセラミックスからなる球（直径2～3mm）の他に、円形の金属網を積層して円柱状に成形したもの等を挙げることができる。

【0024】燃料口12から送り込まれる燃料と空気口13から送り込まれる空気とは、この入口混合層10で混合されて酸化層20に送られる。酸化層20は、仕切板5と仕切板6とに挟まれた円柱状空間の中に酸化反応触媒が充填されてなる酸化触媒層21が形成された構造となっている。酸化触媒層21を形成する酸化反応触媒の具体例として、ハニカム状に成型されたアルミナ多孔体に白金、パラジウム、ルテチウム、コバルト等の白金系触媒を担持させたものや、タブレット状に成形されたものや、片持のものを挙げることができる。

【0025】ここを通過する燃料と空気との混合ガスに対しては、主として、上記記3に示すような部分酸化と上記記4に示すような完全燃焼との両方がなされ、一部分は上記記5に示す部分酸化がなされる。また、この部

分酸化及び完全燃焼は共に発熱反応であるので、混合ガスが酸化層20を通過した後は、水素、一酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気を含む高温のガスとなって、中間混合層30に送られる。

【0026】なお、この酸化層20では、部分酸化反応並びに完全燃焼反応に伴う発熱でガスの温度が上昇するが、これによって酸化層20の温度が600～700℃程度となるように酸化層20に送り込まれる混合ガスの流量等は設定されている。中間混合層30は、仕切板6と仕切板7とに挟まれた円柱状空間の中に、上記充填材11と同様の充填材31が充填されて形成されている。

【0027】この中間混合層30は、酸化層20からのガスを混合して均一化する。また、酸化層20からのガスは、転化反応層40に直接導くには温度が高すぎるため、中間混合層30は、ガスの温度を転化反応層40に適した温度に低下させる働きもなす。なお、図示はしないが、転化反応層40に入るガス温度を調整するため、中間混合層30の周りに放熱用フィン等を設けてもよい。

【0028】反応層40は、仕切板7と円筒容器4の端面4bとに挟まれた円柱状空間の中に、転化反応用の触媒が充填されて転化反応触媒層41が形成された構造となっており、端面4bの中央部には水素リッチなガスを燃料電池101に送出するガス出口14が取り付けられている。転化反応触媒層41を形成する触媒は、水蒸気改質装置と組み合わせられたCO変成器において従来から用いられている転化反応用の触媒であって、その具体例としては、タブレット状の銅-亜鉛系触媒を挙げることができる。

【0029】通常、この転化反応触媒層41の容積は、酸化触媒層21の10倍程度の容積に設定すればよい。また、転化反応層40の温度は入口側で300℃程度、出口側で200℃程度となるように温度勾配を形成することが望ましく、本実施の形態では、その温度調整のために、転化反応層40の周囲には円筒容器4に対してフィン42が取り付けられている。

【0030】このような温度勾配を形成することによって、比較的高温（300℃）の入口側では上記記2式に示される転化反応が速やかに平衡に達し、比較的低温（200℃）の出口側では上記記2式の転化反応の平衡が右方向に移動するので、ガス中の一酸化炭素濃度は低いレベルにまで低減される。以上説明したような水素製造装置を用いて、3kw級の燃料電池101を運転する場合、都市ガスの消費量は2N_m³/h程度となる。この場合、装置本体1の酸化触媒層21の容積は150cc程度、転化反応触媒層41の容積は1500cc程度に設定すればよい。

【0031】これに対して、水蒸気改質触媒層と転化反応触媒層とを備えた従来の水蒸気改質方式の水素製造装置を用いて同一燃料電池を運転する場合、転化反応触媒

層の設定容積は同等となるが、水蒸気改質触媒層の容積は上記酸化触媒層21の3～10倍程度に設定することが必要となるので、本実施の形態の水素製造装置と比べ、コンパクト化が難しいといえる。

【0032】水素製造装置の動作及び運転方法について説明。このような構成の水素製造装置において、運転時においては、燃料ポンプ2から燃料を、送風機3から空気を、各々所定の流量で装置本体1に送り込む。図2に示されるように、送り込まれた燃料及び空気は、入口混合層10で混合され、酸化層20で部分酸化反応と完全燃焼反応とがなされ、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気を含む高温（750～800℃）のガスとなる。このガスは、中間混合層30を通過しながら混合され温度も低下する。転化反応層40においては、ガスの温度が徐々に低下しながら、ガス中の一酸化炭素と水蒸気とが転化反応して二酸化炭素と水素が生じる。そして、一酸化炭素濃度の低い水素リッチなガスとなって燃料電池101に送られる。

【0033】燃料電池101では、この水素リッチなガスを用いて発電を行う。ここで、酸化層20における反応条件の設定について説明する。酸化層20において生じる部分酸化反応と完全燃焼反応との比率によって、転化反応層40に導入される一酸化炭素と水の比率が左右されるので、酸化層20における反応条件は、転化反応に適した比率となるように部分酸化反応と完全燃焼反応が生じるように設定すればよい。

【0034】この条件の設定方法としては、酸化層20において部分酸化反応と完全燃焼反応とかどのような比率で生じるかは、酸化層20に送り込まれる燃料と空気の比率や流速、或は酸化層20の温度等の条件によって左右されるので、予めこれらの条件をいろいろ変化させて実験的に最適な条件を求めておいて、その最適条件に設定すればよい。

【0035】なお、この比率は、燃料がメタンのみからなるものとし、単純計算で次のように求めることができる。上記図2に示されるように、転化反応層40での転化反応においては、一酸化炭素1molに対して水1molが必要であるので、単純計算では、酸化層20において一酸化炭素1molに対して水1molが生じるように設定すればよい。

【0036】従って、酸化層20において化3式の部分酸化反応及び化4式の完全燃焼だけがなされるものとすれば、酸化層20において処理される3molのメタンの中、2molは化3の部分酸化反応がなされ、1molは化4の完全燃焼がなされるように調整すればよいことになる。また、このような比率で化3式の部分酸化反応及び化4式の完全燃焼がなされる場合、酸化層20においてメタンと酸素とは等mol消費されるので、単純計算によれば、入口混合層10に送り込むメタンと空気の体積比率も、1：5程度に設定すればよいことになる。

る。

【0037】ただし、実験的には、この単純計算値よりも過剰の空気（単純計算値の2倍程度の空気）を用いた方がよい結果が得られている。

（実施の形態2）図3は、本実施の形態に係る水素製造装置の斜視図である。本形態の水素製造装置も、実施の形態1と同様、燃料タンク100から供給される燃料を水素リッチなガスに変換して燃料電池101に供給するものであり、触媒反応によって水素リッチなガスを生成する装置本体201と、燃料タンク100の燃料を装置本体201に送り込む燃料ポンプ202とから構成されている。

【0038】装置本体201は、燃料ポンプ202から送り込まれる燃料（都市ガス）に所定の比率で空気を混合するエジェクタ方式の混合器210と、混合器210で混合された混合ガスに対して触媒反応を行う角形の触媒層220とからなる。触媒層220には、ガスの入口側から出口側にかけて、酸化部220a、中間混合部220b、転化反応部220cの3つの部分が形成されている。この酸化部220a、中間混合部220b、転化反応部220cは、実施の形態1の酸化層20、中間混合層30、転化反応層40と同様の機能を有するものである。

【0039】混合器210は触媒層220の入口側（酸化部220a側）に取り付けられている。混合器210の内部構造については図示しないが、混合器210の内部には吸引室が設けられており、燃料ポンプ202から送り込まれる燃料ガスは燃料噴射管211の先端のノズル（このノズルは前記吸引室内に配置されている）から噴射されるようになっており、この噴射に伴って、外気を空気取入口212から取り込んで吸引室内に引き込み、燃料ガスと混合するようになっている。

【0040】また、混合器210の内部には、燃料ガスの噴射量に対する空気取込量の比率を調整する空気量調整機構（図示）が設けられている。この空気量調整機構は、具体的には、空気取入口212から吸引室に到る空気流通路に、該通路の開口度を調整するダイヤルを設けたり、前記吸引室内におけるノズルの位置を移動させる手段を設けたりすることによって実現することができる。

【0041】なお、このような空気量調整機能を持ったエジェクタは、一般のガス・液体において広く用いられているので、これについての詳しい説明は省略する。触媒層220は、直方形状の外装ケース221内に触媒成形体230が充填された構造であって、外装ケース221は、上面が開いたケース本体221aと、この開口を覆う蓋221bとからなる。

【0042】触媒成形体230は、触媒232a、232bが配設された複数のセラミック板231が、上下方向に積層されて形成されている。各セラミック板231

において、酸化部220aに相当する領域にはタブレート状に成形された酸化反応用触媒232a(白金系触媒)が配設され、中間混合部220bに相当する領域には触媒は配設されず、転化反応部220cに相当する領域にはタブレート状に成形された転化反応用触媒232cが配設されている。そして、上記の酸化部220a、中間混合部220b、転化反応部220cは、このような触媒配置によって形成されている。

【0043】ここに用いられている酸化反応用触媒232a及び転化反応用触媒232cは、実施の形態1で説明したタブレート状に成形された触媒と同様のものでも、転化反応部220cの入口側から出口側にかけての温度は、実施の形態1の転化反応層40と同様に300℃～200℃に調整するのが望ましく、図3には示していないが、この温度調整のために、転化反応部220cの周囲の外装ケース221にフィンを設けてもよい。

【0044】このような構成の水素製造装置において、運転時においては、燃料ポンプ202から所定の流量で混合器210に燃料を送り込む。混合器210においては、空気量調整機構によって、送り込まれた燃料に対して所定の比率で空気を取り込む。こうして混合器210に取り込まれた燃料と空気は混合器210で混合され、酸化部220a、中間混合部220b、転化反応部220cを順に通過することによって、実施の形態1の場合と同様に触媒反応が行われ、一酸化炭素濃度の低い水素リッチなガスに変換されて燃料電池101に送られる。

【0045】(実施の形態3)図4は、本実施の形態の水素製造装置の本体の概略断面図である。なお実施の形態1と同様の構成要素には、図中と同じ番号を付して説明を省略する。この装置本体301は、実施の形態1の装置本体1と同様の構成であるが、本実施の形態では、酸化層320が仕切板302によって仕切られて部分酸化層321と完全燃焼層322とに分けられており、入口混合層10で混合されたガスは、所定の比率で部分酸化層321と完全燃焼層322とに分かれて流れるようになっている。

【0046】部分酸化層321及び完全燃焼層322の基本的な構成は、実施の形態1の酸化層20と同様であって、実施の形態1において説明した白金系触媒等が用いられるが、各層に用いる触媒の種類や各層の設定温度は、部分酸化層321では主として部分酸化反応が生じるように、完全燃焼層322では主として完全燃焼が生じるように選択されている。

【0047】具体的な触媒の種類の選択方法としては、部分酸化層321に用いるものは、上記の各自金系触媒について実験し、その中から部分酸化反応に適しているものを選択すればよい。一方、完全燃焼層322に用いるものは、上記白金系触媒の中から完全燃焼に適しているものを実験によって選択してもよいし、或は完全燃焼に適したパッケル系触媒を用いてもよい。

【0048】また、各層の設定温度については、部分酸化は比較的低い温度で生じやすく、完全燃焼は比較的高い温度で生じやすいので、部分酸化層321は完全燃焼層322よりも低い温度となるように設定する。各層の通常の設定温度は、部分酸化層321が500℃～600℃、完全燃焼層322が700℃～800℃である。このように部分酸化層321の温度を完全燃焼層322の温度より低く設定するためには、本実施の形態では、図4に示すように円筒容器の部分酸化層321の外側にフィン323を取り付けている。

【0049】上記の所定の比率(部分酸化層321と完全燃焼層322とに分かれる比率)についても、様々な比率に変化させて実験を行いその結果から最適比率を求めればよいが、実施の形態1での計算と同様に、燃料がメタンのみからなるものとして単純計算をすると、3molのメタンの中、2molは部分酸化層321で化3の部分酸化反応がなされ、1molは完全燃焼層322で化4の完全燃焼がなされるように設定すればよいことになる。

【0050】このような構成の水素製造装置において、運転時には、実施の形態1と同様に、燃料及び空気を各々所定の流量で装置本体1に送り込む。送り込まれた燃料及び空気は、入口混合層10で混合されて、所定の比率で部分酸化層321と完全燃焼層322とに分かれる。そして、部分酸化層321では主として部分酸化反応がなされて水素及び一酸化炭素を含む高温のガスが生成され、完全燃焼層322では完全燃焼反応がなされて二酸化炭素及び水蒸気を含む高温のガスが生成される。

【0051】中間混合層30では、部分酸化層321からのガスと完全燃焼層322からのガスとが混合されると共に温度が低下して転化反応層40に流れる。そして、転化反応層40で転化反応されて一酸化炭素濃度の低い水素リッチなガスが生成され燃料電池101に送られる。このように、本実施の形態においては、酸化層320が、主として部分酸化反応を行う部分酸化層321と、主として完全燃焼を行う完全燃焼層322とに分けられているので、混合ガスを二分する比率を調整することにより、部分酸化反応層で行われる部分酸化と燃焼反応層で行われる完全燃焼との割合を調整することができ、これによって、転化反応層40に導入される一酸化炭素と水との比率を調整することができる。

【0052】なお、本実施の形態の装置本体301においては、混合ガスが部分酸化層321と完全燃焼層322とに分かれる所定の比率は固定されているが、入口混合層10と酸化層320との間にガス流通量を調整するダクトを設ければ上記比率を容易に変更することができ、即ち、部分酸化層321と完全燃焼層322とに分されるガスの比率を、運転条件の変化に適応するよう調整することも可能となる。

【0053】(実施の形態4)図5は、本実施の形態の

水素製造装置の本体の概略断面図である。なお実施の形態1と同様の構成要素には、図中に同じ番号を付して説明を省略する。この装置本体401は、実施の形態1の装置本体1と同様に構成であるが、本実施の形態では、入口混合層410及び酸化層320が仕切板402によって仕切られて、入口混合層410は、第1混合層411と第2混合層412とに分けられ、酸化層420は、部分酸化層421と完全燃焼層422とに分けられている。

【0054】入口混合層410は、基本的に実施の形態1の入口混合層10と同様の構成であるが、仕切板402で仕切られた第1混合層411と第2混合層412とに対しては、各々個別に所定量の燃料と空気とが送り込まれるようになっている。部分酸化層421及び完全燃焼層422の構成は、実施の形態3の部分酸化層321及び完全燃焼層322と同様であって、部分酸化層421の外側にはフィン423が取り付けられ、部分酸化層421では部分酸化反応が、完全燃焼層422では完全燃焼が生じやすいように温度設定がなされている。

【0055】第1混合層411に送り込まれる燃料と空気は、ここで混合された後、部分酸化層421に送り込まれ、ここで主として部分酸化反応がなされることによって水素及び一酸化炭素を含む高温のガスが生成される。一方、第2混合層412に送り込まれる燃料と空気は、ここで混合された後、完全燃焼層422に送り込まれ、ここで主として完全燃焼反応がなされることによって二酸化炭素及び水素を含む高温のガスが生成される。

【0056】中間混合層30では、部分酸化層421からのガスと完全燃焼層422からのガスとが混合されると共に温度が低下して転化反応層40に流れる。そして、転化反応層40では転化反応することによって一酸化炭素濃度の低い水素リッチなガスが生成され燃料電池101に送られる。第1混合層411及び第2混合層412に送り込む燃料と空気の量については、実験的に各流量を変動させた結果から最適な流量を求め、それに基づいて設定すればよいが、燃料がメタンのみからなるものとして次のように各量の比率を単純計算をすることもできる。

【0057】部分酸化層421では化3式に従ってメタン2molが1molの酸素（空気では約5molに相当）と部分酸化反応し、完全燃焼層422では化4式に従ってメタン1molが2molの酸素（空気では約10molに相当）と完全燃焼するように設定すればよいので、第1混合層411には2molのメタンと5mol相当の空気を、第2混合層412には1molのメタンと10mol相当の空気を送り込むようにすればよいことになる。

【0058】このように、本実施の形態においては、酸化層420は、主として部分酸化反応を行う部分酸化層

421と、主として完全燃焼を行う完全燃焼層422とに分けられており、部分酸化層421と完全燃焼層422とに導入される燃料及び空気の量も、各々独立して設定することができる。従って、部分酸化層421に対しては、燃料と空気を部分酸化反応に適した比率で供給し、完全燃焼層422に対しては、燃料と空気を完全燃焼に適した比率で供給することができる。

（その他の事項）なお、上記実施の形態1、3、4においては、転化反応層や部分酸化反応層の温度を調整するためにファンを設ける例を示している。その他に、例えば、入口混合層に導入される空気の配管を転化反応層や部分酸化反応層の周りにコイル状に配設することによって温度調整をするようにしてもよい。なお、この場合、入口混合層に導入される空気は、配管内を通過するときには加熱されることになる。

【0059】

【発明の効果】以上のように、本発明の水素製造装置は、燃料及び空気を混合し混合ガスを生成する混合部と、混合部で生成された混合ガスを、混合ガス中に含まれる燃料の一部が部分酸化されると共に別の一部が完全燃焼されるよう酸化する酸化部と、混合ガス中に含まれる部分酸化によって生成した一酸化炭素を、混合ガス中に含まれる完全燃焼によって生成した水によって二酸化炭素と水素に転化させる転化反応部とからなる構成としているので、装置をコンパクトにすることが可能であると共に、水素気の供給を受けなくても運転することができる。

【0060】また、本発明の水素製造方法は、燃料と空気を混合し混合ガスを生成する混合ステップと、混合ステップで生成された混合ガスを、当該混合ガス中に含まれる燃料の一部が部分酸化されると共に別の一部が完全燃焼されるよう酸化する酸化ステップと、混合ガス中に含まれる部分酸化によって生成した一酸化炭素を、混合ガス中に含まれる完全燃焼によって生成した水によって二酸化炭素と水素に転化させる転化反応ステップとからなる構成とすることによって、同様の効果を得ることができる。

【0061】このような本発明の水素製造装置及び水素製造方法は、特に携帯用の燃料電池に水素を供給するものとして実用的価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【141】実施の形態1にかかる水素製造装置の斜視図である。

【142】141に示す水素製造装置の装置本体の概略断面図である。

【143】実施の形態2に係る水素製造装置の斜視図である。

【144】実施の形態3に係る水素製造装置の本体の概略断面図である。

【145】実施の形態4に係る水素製造装置の本体の概略

